

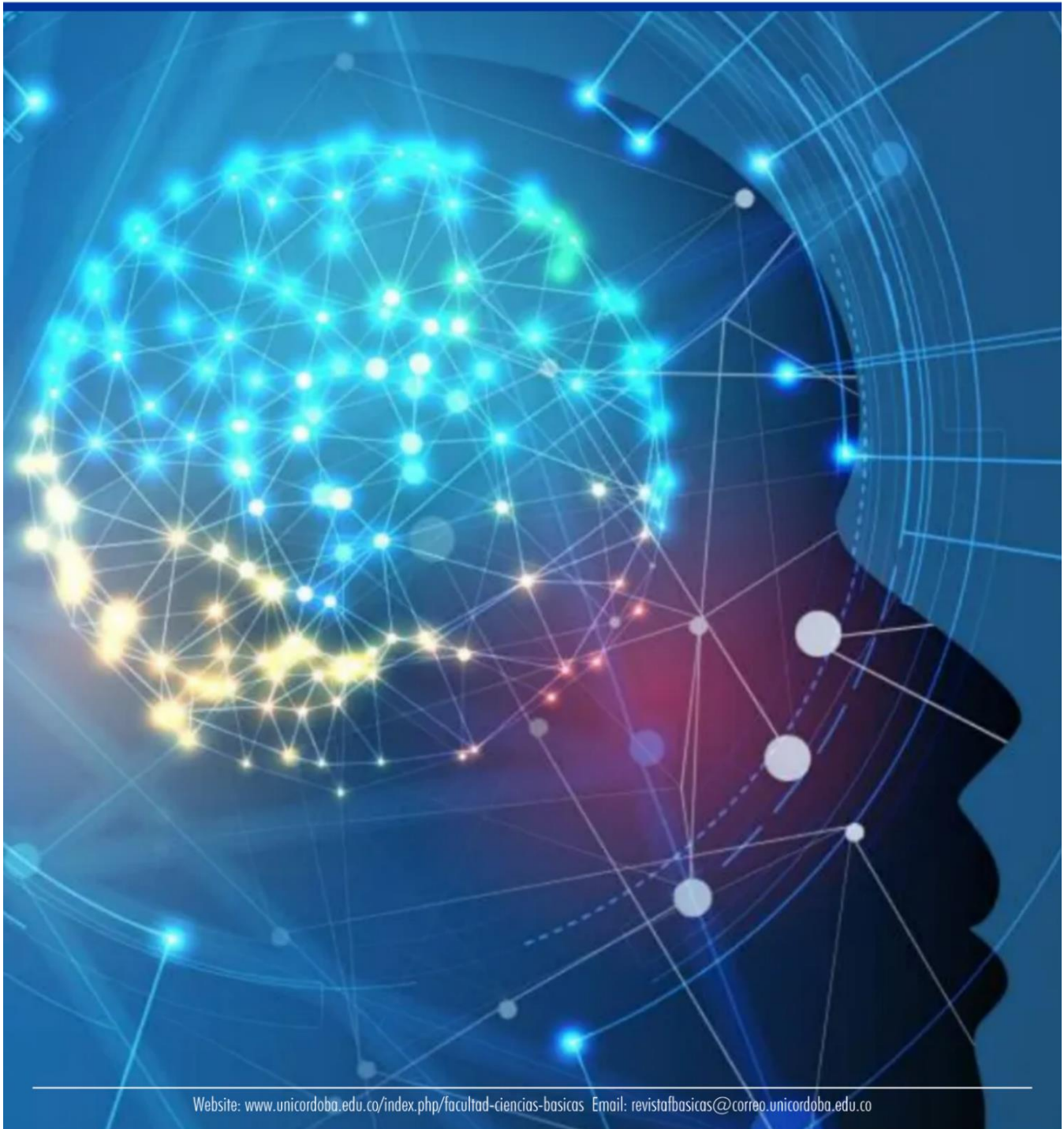


UNIVERSIDAD DE
CÓRDOBA



RFCB Revista Facultad de Ciencias Básicas

Volumen 1- Edición digital N°001 ISSN: 2805-7821



Diseño de electrodonadores basados en dicitlopentapirrol que permiten una alta fotoconversión en celdas solares orgánicas

Design of electrodonators based on dicitlopentapyrrole that enable a high photoconversion in organic solar cells

Walter J. CUADRO B.^{1*}, Adolfo E. ENSUNCHO M.¹ y Dairo E. PÉREZ S¹.

¹Universidad de Córdoba - Colombia, Facultad de Ciencias Básicas, Departamento de Química. *E-mail: w1534@hotmail.com, 0000-0003-0415-982, Ado. 0000-0003-0385-8667

Recibido: septiembre 14 de 2021

Aceptado: octubre 25 de 2021

Publicado: noviembre 19 de 2021

Abstract

In this study, we have theoretically designed a series of D- π -A type electrodonators that contain a linker π fragment to obtain dicitlopentapyrrole derivatives (*D-DCP-A*), which could be used in organic solar cells (OSCs) of volume heterojunction (BHJ). These derivatives were designed and characterized using DFT and TDDFT calculations. The anchor acceptor fragment was 2-methylenemalononitrile for all electrodonators, while the chromophore fragment switched between pyrrole, thiophene and selenophene. The estimation of the energy of the HOMO-LUMO orbitals was discussed. The properties that affect the photoelectric conversion efficiency (PCE) such as geometric structure, exciton driving force energy, optical band gap, short circuit photocurrent density, open circuit photovoltage, and Simulated absorption spectra were investigated. Theoretical TDDFT calculations using the CAM-B3LYP Coulomb Attenuation Method was able to predict the properties of the excited state. The *D-DCP-A* derivatives mixed with [6,6]-phenyl-C71-butyric acid (PC₇₁BM) show a PCE greater than 15%, with the *D_c-DCP-A* derivative being the one with the best projection. With a PCE of 15.84%, therefore, these complexes are proposed as photoactive material in the construction of BHJ solar cells.

Keywords: Organic solar cell; *D-DCP-A* derivatives; DFT and TD-DFT methods; HOMO and LUMO orbitals; photoelectric conversion efficiency.

Resumen

En este estudio, hemos diseñado teóricamente una serie de electrodonadores del tipo D- π -A que contienen un fragmento π enlazador para obtener los derivados del dicitlopentapirrol (*D-DCP-A*), que podrían ser utilizados en celdas solares orgánicas (OSCs) de heterounión de volumen (BHJ). Estos derivados fueron diseñados y caracterizados usando cálculos DFT and TDDFT. El fragmento aceptor de anclaje fue el 2-metilenmalononitrilo para todos los electrodonadores, mientras que el fragmento cromóforo permutaba entre pirrol, tiofeno y selenofeno. La estimación de la energía de los orbitales HOMO-LUMO fue discutida. Las propiedades que afectan la eficiencia de conversión fotoeléctrica (PCE) como estructura geométrica, energía de la fuerza motriz del excitón, band gap óptico, densidad de fotocorriente de corto circuito, fotovoltaje de circuito abierto y espectros de absorción simulados fueron investigadas. Los cálculos teóricos de TDDFT utilizando el Método de Atenuación de Coulomb CAM-B3LYP fue capaz de predecir las propiedades del estado excitado. Los derivados *D-DCP-A* mezclados con ácido [6,6]-fenil-C71-butírico (PC₇₁BM) muestran una PCE superior al 15%, siendo el derivado *D_c-DCP-A* el de mejor proyección con una PCE del 15.84%, por tanto, estos complejos son propuestos como material fotoactivo en la construcción de celdas solares BHJ.

Palabras clave: Celda Solar Orgánica; derivados *D-DCP-A*; métodos DFT y TD-DFT; orbitales HOMO y LUMO; eficiencia de conversión fotoeléctrica.

INTRODUCCIÓN

Muchos investigadores han centrado sus esfuerzos en buscar fuentes de energía renovables para suplir la demanda energética mundial y en esta transición han surgido las celdas solares orgánicas (OSC) como una tecnología alternativa para la generación de energía eléctrica, siendo estas muy interesantes por su bajo costo de fabricación, semitransparentes, bajo peso, flexibilidad física, fácil integración, sostenibles y amigables con el ambiente (Scharber & Sariciftci, 2013; Cheng & Zhan, 2016; Zhao *et al.*, 2017; Jean, 2020; Xingzheng *et al.*, 2021). Debido a estas ventajas las OSCs están atrayendo el interés de los científicos y las compañías tecnológicas. Sin embargo, para llevar esta tecnología a una gran escala y hacerla comercialmente viable es necesario alcanzar una eficiencia de conversión fotoeléctrica (PCE) superior al 10% y garantizar un tiempo de vida útil de 10 años (estabilidad fotoquímica) (Wang *et al.*, 2014; Cheng *et al.*, 2016; Kenjiro *et al.*, 2020) Desde luego, capturar la energía solar y convertirla en energía eléctrica a un bajo costo todavía sigue siendo un gran desafío.

La capa fotoactiva de las OSCs se constituye por dos componentes, uno electrodonador y otro electroceptor, ensamblados generalmente en forma de mezcla, conocida como heterounión de volumen (BHJ) (Scharber & Sariciftci, 2013).

La molécula electrodonadora está conformada por un fragmento cromóforo, un fragmento enlazador π -conjugado y un fragmento aceptor de anclaje, denotado como sistema electrodonador (D- π -A) y esta configuración permite una mayor captura de luz del espectro solar. Una forma de optimizar el complejo electrodonador es evaluando diferentes combinaciones de sus fragmentos que lo constituyen, los cuales afectan en gran medida las propiedades ópticas y fotovoltaicas de la capa fotoactiva (Wang *et al.*, 2014; Tai *et al.*, 2015; Bourass *et al.*, 2016; Hayat *et al.*, 2018; Arunkumar *et al.*, 2020; Rachid *et al.*, 2020).

La teoría del funcional de la densidad (DFT) y la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT) se han usado ampliamente para investigar,

diseñar, evaluar y predecir propiedades ópticas, electrónicas y fotovoltaicas en sistemas captadores de luz a nivel molecular con un bajo costo computacional (Wang *et al.*, 2014; Tai *et al.*, 2015; El Alamy *et al.*, 2017; Chen *et al.*, 2019; Li & Zheng, 2019; Afolabi *et al.*, 2021). Por tal razón, muchos investigadores sugieren que los métodos de química cuántica podrían ilustrarnos moléculas electrodonadoras eficientes y proporcionar una ayuda preliminar para comprender como la estructura molecular y sus propiedades afectan el rendimiento del dispositivo fotovoltaico, minimizando costos y ahorrando esfuerzos de síntesis (Wang *et al.*, 2014).

Scharber & Sariciftci, (Scharber & Sariciftci, 2013) proponen un modelo empírico para estimar la eficiencia de fotoconversión de las celdas solares de BHJ y para ello requiere la energía de los orbitales frontera HOMO-LUMO de los componentes electrodonador y electroceptor del material fotoactivo. El modelo Scharber ha tenido una gran acogida por los investigadores por su versatilidad y además predice la PCE cuando se utiliza en conjunto con la metodología DFT (Scharber & Sariciftci, 2013; Bourrass *et al.*, 2016; El Alamy *et al.*, 2017; Shahnaz *et al.*, 2020). Sin embargo, Bérubé *et al.*, (Bérubé *et al.*, 2013) observaron una sobrestimación en las propiedades electrónicas y fotovoltaicas de algunos componentes fotoactivos, que fueron calculadas con la DFT. Donde la estimación de estas propiedades fue ajustada linealmente y así se obtuvieron desviaciones estándar relativamente pequeñas en la predicción de las propiedades después de la respectiva correlación.

En el presente estudio, investigamos teóricamente el éster metílico del ácido [6,6]-fenil-C71-butírico (PC₇₁BM) como componente electroceptor y cuatro componentes electrodonadores utilizando la DFT y la TD-DFT, señalando los siguientes derivados *D*CP-A, *D*_a-*D*CP-A, *D*_b-*D*CP-A y *D*_c-*D*CP-A que pueden ser considerados moléculas D- π -A, donde el pirrol (*D*_a), el tiofeno (*D*_b) y el selenofeno (*D*_c) son utilizados como fragmento cromóforo (D); el 4,7-Dihydro-1H-Diciclopenta[b,d]pyrrole (*D*CP) es utilizado como fragmento π enlazador; y el 2-Methylenemalononitrile

es utilizado como fragmento aceptor de anclaje (A) (Figura 1).

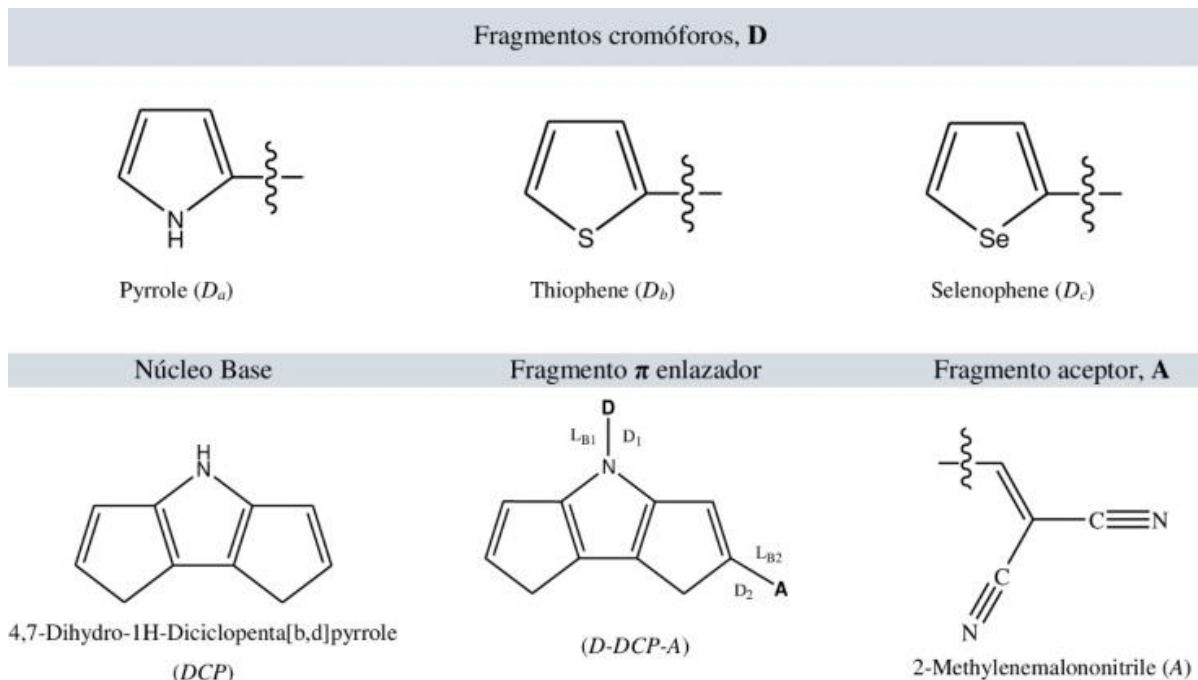


Figura 1. Fragmentos para la construcción de los derivados D- π -A de los componentes electrodonadores.

METODOLOGÍA

Antecedentes teóricos

La eficiencia de conversión fotoeléctrica (PCE) de una celda fotovoltaica bajo irradiación solar (AM 1.5G) puede ser determinada por la densidad de fotocorriente de corto circuito (J_{SC}) y el fotovoltaje de circuito abierto (V_{OC}). La PCE puede ser expresada por la siguiente ecuación (Tai *et al.*, 2015):

$$PCE = FF \frac{V_{OC} J_{SC}}{P_{inc}} \quad (1)$$

Donde FF es el factor de forma o de relleno eléctrico, el cual es proporcional a la potencia máxima de la celda solar y P_{inc} es la potencia de luz incidente.

La densidad de fotocorriente de corto circuito J_{SC} puede ser determinada como (Saliba & Etgar, 2020):

$$J_{SC} = q \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} EQE \times \phi_{ph}^{AM1.5G}(\lambda) d\lambda \quad (2)$$

Donde, q es la carga elemental, EQE es la eficiencia cuántica externa y $\phi_{ph}^{AM1.5G}$ es el flujo de fotones asociado al espectro de irradiancia solar AM 1.5G.

El fotovoltaje de circuito abierto V_{OC} puede ser determinado por:

$$eV_{OC} = LUMO_{aceptor} - HOMO_{donador} - 0.3 eV \quad (3)$$

Donde e es la carga elemental, $LUMO_{aceptor}$ y $HOMO_{donador}$ es la energía de la orbital frontera del aceptor ($PC_{71}BM$) y los electrodonadores tipo D- π -A

respectivamente y el valor de 0.3 eV es un factor empírico asociado a las interfaces de los componentes que constituyen el material fotoactivo (Bérubé *et al.*, 2013; Scharber & Sariciftci, 2013). Para estudiar un poco más a fondo el comportamiento del material fotoactivo de las OSCs de BHJ, nosotros investigamos la energía de la fuerza motriz del excitón (ΔE) y la eficiencia de captura de luz (LHE) de los electrodonadores tipo D- π -A.

Métodos computacionales

Todos los cálculos en este estudio fueron desarrollados con los paquetes de Software Gaussian 03 (Frisch *et al.*, 2004). La teoría del funcional de la densidad (DFT) con el funcional de intercambio de tres parámetros de Becke (Becke, 1988) y el funcional de correlación Lee-Yang-Parr (B3LYP) (Lee *et al.*, 1988) y el conjunto base 6-31G(d) fue empleado para investigar la optimización geométrica del estado fundamental (S_0) en fase gas de la molécula electroceptora y las moléculas electrodonadoras del tipo D- π -A. Para la estimación de la energía de los orbitales frontera HOMO – LUMO y el band gap óptico de los componentes fotoactivos se tuvieron en cuenta las ecuaciones ajustadas propuestas por Bérubé *et al.* (Bérubé *et al.*, 2013). Las cuales pueden ser expresadas como:

$$\text{HOMO} = 0.68 \times \text{HOMO}_{\text{DFT/B3LYP}} - 1.92 \text{ eV} \quad (4)$$

$$\text{LUMO} = 0.68 \times \text{LUMO}_{\text{DFT/B3LYP}} - 1.59 \text{ eV} \quad (5)$$

$$E_{\text{opt}} = 0.68 \times (\text{LUMO}_{\text{DFT/B3LYP}} - \text{HOMO}_{\text{DFT/B3LYP}}) + 0.33 \text{ eV} \quad (6)$$

En trabajos recientes, se ha observado que los estados de transferencia de carga en sistemas D- π -A se describen mejor cuando se utiliza un alto porcentaje de intercambio HF en el funcional (Fitri *et al.*, 2014; Tai *et*

al., 2015). Por lo tanto, para la evaluación de las propiedades del estado excitado se implementaron cálculos a punto simple utilizando un funcional con interacciones de largo alcance TD-CAM-B3LYP (Kübra *et al.*, 2021).

RESULTADOS

Propiedades geométricas

Para comprender la transferencia de carga intramolecular y las propiedades de empaquetamiento π - π intermolecular en moléculas orgánicas π -conjugadas es necesario identificar los factores estructurales que son influenciados por la arquitectura molecular. En particular, las propiedades de transferencia de carga intramolecular pueden ser analizadas en función de las longitudes de enlace (L_{B1} y L_{B2}) y los ángulos diedros (D_1 y D_2) (Figura 1), calculados entre el fragmento D/A y el fragmento π -enlazador de las moléculas D- π -A que se encuentran listados en la Tabla 1.

Tabla 1. Longitudes de enlace (L_{B1} , L_{B2} , en Å), y ángulos diedros (D_1 , D_2 en °) para los derivados D- π -A utilizando el método DFT/B3LYP/6-31G(d).

	DCP-A	D_a -DCP-A	D_b -DCP-A	D_c -DCP-A
L_{B1}	-	1.407	1.404	1.401
L_{B2}	1.413	1.413	1.413	1.413
D_1	-	59.60	51.30	44.90
D_2	180.0	180.0	179.8	179.8

Las estructuras optimizadas de los electrodonadores D -DCP-A y el electroceptor PC₇₁BM se muestran en la Figura 2, obtenidos con el nivel de teoría B3LYP/6-31G(d) en el vacío.

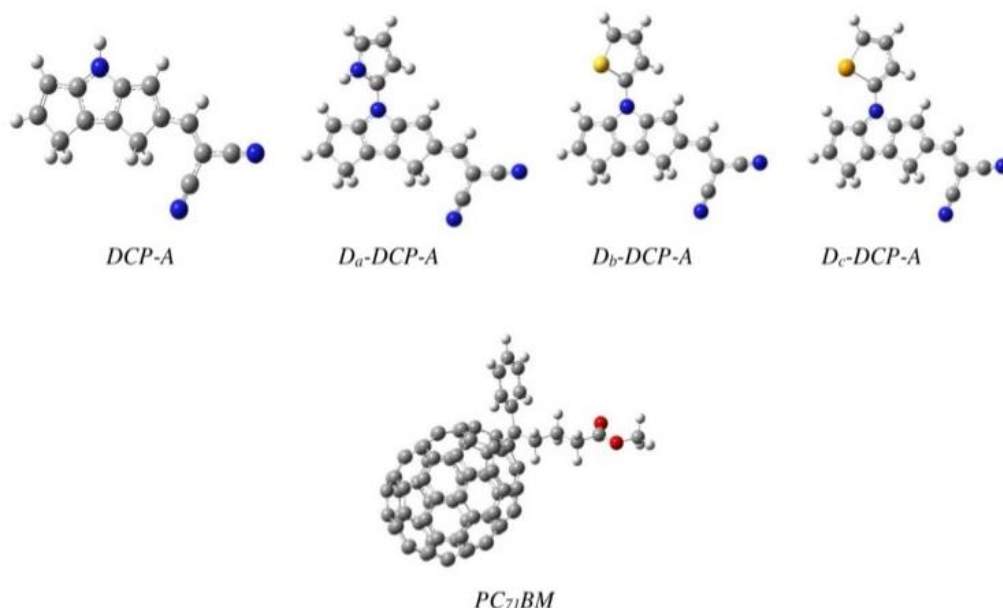


Figura 2. Estructuras optimizadas de los derivados *D-DCP-A* y *PC₇₁BM*

Propiedades electrónicas

En las OSCs, la energía de los orbitales frontera HOMO - LUMO de los componentes fotoactivos tiene una estrecha relación con las propiedades fotovoltaicas (Bérubé *et al.*, 2013; Scharber & Sariciftci, 2013).

Un parámetro muy importante que ayuda a predecir el grado de transferencia de carga eficiente entre los componentes del material fotoactivo de las OSCs, es la estimación de la energía de la fuerza motriz del excitón (ΔE), la cual se puede calcular como una diferencia de energía de orbitales LUMOs entre la molécula electrodonadora y el electroceptor (*PC₇₁BM*) (Balanay & Kim, 2015). La ΔE puede ser expresada como (Wang *et al.*, 2014):

$$\Delta E = \text{LUMO}_{\text{donador}} - \text{LUMO}_{\text{aceptor}} \quad (7)$$

Por lo tanto, empleamos las ecuaciones (4) y (5) propuestas por Bérubé *et al.*, (Bérubé *et al.*, 2013) para la estimación de la energía de estos orbitales moleculares, donde su determinación es un paso crucial en el diseño de nuevos materiales fotovoltaicos y los resultados se encuentran registrados en la Tabla 2.

Tabla 2. Energía de los orbitales frontera HOMO – LUMO de los componentes que constituyen el material fotoactivo calculados con el nivel de teoría DFT/B3LYP/6-31G(d) y su respectiva estimación, y la energía de la fuerza motriz del excitón (ΔE). (Energía / eV).

Molécula	HOMO _{DFT}	LUMO _{DFT}	HOMO	LUMO	ΔE
<i>DCP-A</i>	-5.27	-2.54	-5.51	-3.32	0.35
<i>D_a-DCP-A</i>	-5.28	-2.53	-5.51	-3.31	0.36
<i>D_b-DCP-A</i>	-5.32	-2.59	-5.54	-3.35	0.32
<i>D_c-DCP-A</i>	-5.33	-2.61	-5.54	-3.37	0.30
<i>PC₇₁BM</i>	-5.60	-3.06	-5.73	-3.67	N.A ^a

N.A^a = No aplica para componentes electroceptores.

Propiedades ópticas

El electroceptor *PC₇₁BM* posee excelentes propiedades de absorción, es amigable con el ambiente e incrementa la estabilidad de la capa fotoactiva, mejorando la eficiencia de captura de luz en las OSCs

(Scharber & Sariciftci, 2013; Bourass *et al*, 2016; Cha *et al*, 2017). El electrodonador es el responsable directo en los procesos de absorción de luz y se investigan algunas propiedades tales como, energías de excitación, osciladores de fuerza para excitaciones electrónicas, composición de las transiciones verticales y espectros de absorción UV/VIS, utilizando la TDDFT con el funcional CAM-B3LYP (Fitri *et al*, 2014; Tai *et al*, 2015). Los correspondientes parámetros espectroscópicos de los derivados D- π -A fueron resumidos en la Tabla 3 y las curvas de absorción simuladas son presentadas en la Figura 3.

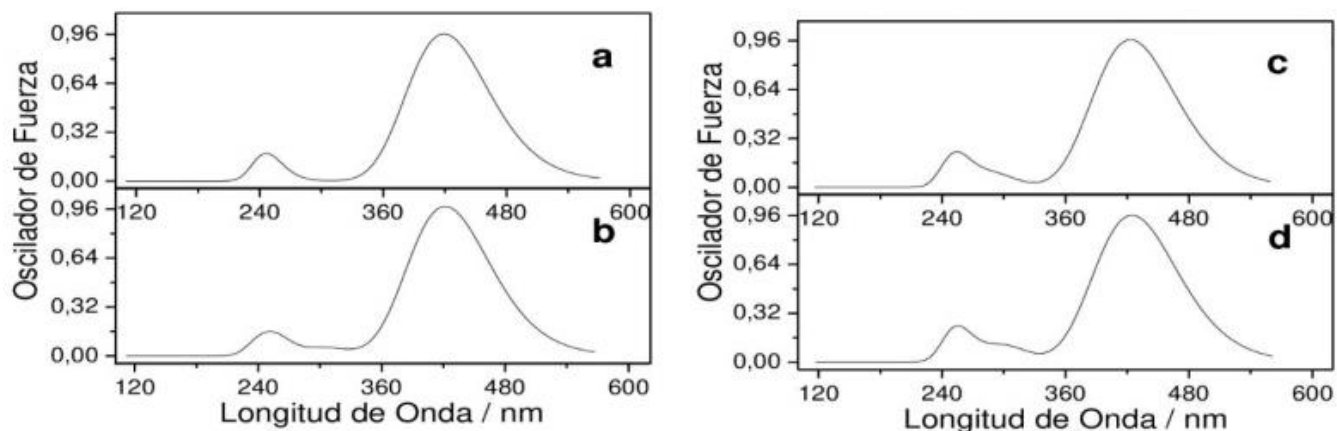


Figura 3. Espectros de absorción simulados de los derivados D- π -A. (a) DCP-A, (b) D_a -DCP-A, (c) D_b -DCP-A y (d) D_c -DCP-A.

Propiedades fotovoltaicas

Se estudió el comportamiento fotovoltaico de los derivados D- π -A mezclados con el electroaceptor PC₇₁BM. (Tai *et al*, 2015; Bourass *et al*, 2016; Cheng & Zhan, 2016).

El valor del band gap óptico (E_{opt}) fue calculado con la Ecuación (6). La densidad de fotocorriente de corto circuito (J_{sc}) para todos los derivados D -DCP-A fue estimada con el E_{opt} , el espectro de irradiancia solar AM 1.5G (ASTM G173) (NREL, 2021) asumiendo una eficiencia cuántica externa (EQE) del 80% (Scharber & Sariciftci, 2013). Para calcular el voltaje de circuito abierto (V_{oc}) de los derivados D- π -A se utilizó la Ecuación (3). Se asume un factor de forma (FF) del 65% para estimar el porcentaje PCE de los materiales

Tabla 3. Longitud de onda de absorción máxima (λ_{max}), energía de excitación (E_{S1}), oscilador de fuerza (f) y la contribución de la principal transición de los derivados D- π -A obtenidos con TD-CAM-B3LYP/6-31G(d). (H = HOMO, L = LUMO).

Molécula	λ_{max} (nm)	E_{S1} (eV)	f	Composición
DCP-A	419.2	2.96	0.963	H→L (70%)
D_a -DCP-A	420.3	2.95	0.979	H→L (70%)
D_b -DCP-A	423.2	2.93	0.967	H→L (70%)
D_c -DCP-A	424.7	2.92	0.962	H→L (70%)

fotoactivos (Scharber & Sariciftci, 2013). Los principales parámetros fotovoltaicos se relacionan en la Tabla 4.

Tabla 4. Parámetros fotovoltaicos de los derivados D- π -A medidos bajo una irradiancia de 100 mW/cm², simulando un espectro solar AM 1.5G.

Molécula	E_{opt} /eV	J_{sc} /mAcm ⁻²	V_{oc} /V	FF	PCE/%
DCP-A	1.82	15.38	1.534	0.65	15.34
D_a -DCP-A	1.82	15.38	1.535	0.65	15.34
D_b -DCP-A	1.81	15.51	1.565	0.65	15.77
D_c -DCP-A	1.81	15.51	1.572	0.65	15.84

DISCUSIONES

Los fragmentos pirrol (D_a), tiofeno (D_b) y selenofeno (D_c) de las moléculas D -DCP-A, se muestran como grupos donadores de electrones relativamente fuertes debido a su corta longitud de enlace L_{B1} (Aprox. 1.403 Å) (Tabla 1) y el par de electrones libres del átomo de N del fragmento π -enlazador puede tomar parte importante en los procesos de transferencia de carga intramolecular. El fragmento aceptor 2-Methylenemalononitrile (A) es el mismo para todos los derivados D- π -A y se observa la misma longitud de enlace L_{B2} (1.413 Å) (Tabla 1) entre el fragmento π -enlazador y el fragmento aceptor de anclaje, lo cual reflejara una transferencia de carga intermolecular muy similar entre el electrodonador y el electroceptor.

En la Tabla 1, también se observa el valor de los ángulos diedros (D_1) (Figura 1) de los derivados D- π -A, los cuales se encuentran en un intervalo de 44.9° - 59.6° y esto se debe a los efectos estéricos entre los fragmentos cromóforos y el π -enlazador que constituyen la molécula electrodonadora, por otro lado, los ángulos diedros (D_2) muestran un valor equivalente a 180° entre el fragmento π -enlazador y el fragmento aceptor de anclaje y por consiguiente, estos sistemas molecular exhiben una alta conformación coplanar (Figura 2), lo cual facilita la transferencia/transporte de carga intramolecular y el empaquetamiento π - π en el estado sólido (Wang et al, 2014; Balanay & Kim 2015; Tai et al, 2015).

La energía de los orbitales HOMO-LUMO de los derivados D -DCP-A exhiben una tendencia similar en sus valores (-5.51 eV / -3.32 eV) respectivamente (Ver Tabla 2), lo cual indica que los fragmentos cromóforos (D) no contribuyen considerablemente en los valores energéticos de los orbitales frontera. La energía del orbital LUMO del electroceptor (PC₇₁BM) es de vital importancia en los procesos de separación de cargas, por tanto, su valor experimental reportado es de -3,70 eV (Balanay & Kim, 2015), el cual tiene mucha correlación con el valor teórico registrado en la Tabla 2 (-3.67 eV). Los resultados muestran que la energía (ΔE) de todos los derivados D -DCP-A poseen un valor superior a 0.3 eV (ver Tabla 2), por lo cual se puede

garantizar una división eficiente de los excitones y se asegura una eficiente transferencia de electrones entre el componente electrodonador y el electroceptor, y además se minimizan las pérdidas de energía por recombinación de los portadores de carga (Tai *et al*, 2015). También se observa que el fragmento cromóforo pirrol (D_a) mejora el parámetro ΔE debido a la alta conjugación π que le aporta el átomo de N a la molécula D_a -DCP-A.

Los espectros muestran un perfil similar para todos los derivados, los cuales presentan una banda principal intensa entre los 330 nm y 570 nm. Esta banda corresponde a la transición dominante de electrones del HOMO al LUMO, es decir, del orbital molecular π (fragmentos cromóforos - π -enlazador) al orbital π^* (fragmento aceptor) y este proceso puede ser adscrito a la transferencia de carga intramolecular. Los picos de absorción máximo calculados (λ_{max}) también son atribuidos a la transición HOMO - LUMO, los cuales están alrededor de los 420 nm (Tabla 3). En general, la posición y el ancho de la banda principal en el espectro son dos parámetros que están estrechamente relacionados con la eficiencia del material electrodonador, donde los procesos de captura de luz solar se ven favorecidos por amplitudes mayores en regiones de alta energía (UV cercano - visible) (Fitri *et al*, 2014; Wang *et al*, 2014; El Alamy *et al*, 2017). En la Tabla 3, se observa que las energías de excitación (E_{S1}) son relativamente bajas en todos los derivados D- π -A, lo cual indica que podrían capturar más luz a longitudes de onda más bajas y a su vez incrementar la PCE de la celda solar (Fitri *et al*, 2014).

Los resultados muestran que los fragmentos cromóforos tiofeno (D_b) y selenofeno (D_c) inducen una leve disminución en el gap óptico (E_{opt}) y un incremento considerable en la J_{SC} y el V_{OC} (Ver Tabla 4), lo cual mejora los procesos de transferencia de carga e incrementa la eficiencia de conversión fotoeléctrica (PCE) (Bourass *et al*, 2016; El Alamy *et al*, 2017). En general, todos los derivados (D -DCP-A) presentan buenas propiedades fotovoltaicas como lo sugieren los resultados obtenidos en el band gap óptico (E_{opt}) (1.81 - 1.82 eV), en la densidad de fotocorriente

de corto circuito (J_{sc}) (15.38 – 15.51 mAcm⁻²), en el fotovoltaje de circuito abierto (V_{oc}) (1.534 – 1.572 V) y las eficiencias de conversión fotoeléctrica (PCE) superiores al 15%. Sin embargo, los factores morfológicos de la capa fotoactiva juegan un papel determinante en la eficiencia real de las celdas solares orgánicas de heterounión de volumen (Scharber & Sariciftci, 2013).

CONCLUSIONES

Hemos diseñado una serie de electrodonadores D- π -A que contienen diferentes fragmentos cromóforos que fueron combinados con un fragmento π enlazador para obtener los derivados del dicitropentapirrol (*D-DCP-A*). Las propiedades geométricas, electrónicas, ópticas y fotovoltaicas de los sistemas diseñados fueron investigadas mediante cálculos DFT con los niveles de teoría B3LYP/6-31G(d) y TD-CAM-B3LYP/6-31G(d). De acuerdo al análisis estructural los fragmentos cromóforos pirrol (D_a), tiofeno (D_b) y selenofeno (D_c), se muestran como excelentes grupos donadores de electrones y en general todos los derivados D- π -A exhibieron una alta conformación coplanar. La estimación de la energía de los orbitales moleculares de frontera HOMO-LUMO muestra una importante correlación con los datos experimentales disponibles. El derivado *D_c-DCP-A* el de mejor proyección con una PCE del 15.84%. Por tanto, todos los electrodonadores D- π -A estudiados pueden ser potencialmente utilizados en celdas solares orgánicas (OSCs) de heterounión de volumen (BHJ) y además se evidencia la importancia del estudio teórico de los orbitales moleculares HOMO-LUMO en la predicción de propiedades fotovoltaicas en el diseño racional de materiales fotoactivos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Afolabi, S., Semire, B. & Idowu, M. (2021). Electronic and optical properties' tuning of phenoxazine-based D-A π -A π -A organic dyes for dye-sensitized solar cells. DFT/TDDFT investigations, Heliyon, 4, e06827. doi:10.1016/j.heliyon.2021.e06827.

Arunkumar, A., Shanavas, S., Acevedo, R. & Munusamy, P. (2020). Computational analysis on D- π -A based perylene organic efficient sensitizer in dye-sensitized solar cells, Optical

and Quantum Electronics, 52, 1-13. doi:10.1007/s11082-020-02273-0.

Balanay, M. & Kim, D-H. (2015). Molecular engineering of donor-acceptor co-polymers for bulk heterojunction solar cells, Computational and Theoretical Chemistry, 1055, 15-24. doi:10.1016/j.comptc.2014.12.016.

Becke, A. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, Physical Review A., 38, 3098-3100. doi:10.1103/PhysRevA.38.3098.

Bérubé, N., Gosselin, V., Gaudreau, J. & Côté, M. (2013). Designing Polymers for Photovoltaic Applications Using ab Initio Calculations, The Journal of Physical Chemistry C, 117, 7964-7972. doi:10.1021/jp309800f.

Bourass, M., Benjelloun, A., Hamidi, M., Mohammed, Benzakour, M., Mcharfi, M., Sfaira, M., Serein-Spirau, F., Lére-Porte, J-P., Sotiropoulos, J-M., Bouzzine, S. & Bouachrine, M. (2016). DFT theoretical investigations of π -conjugated molecules based on thienopyrazine and different acceptor moieties for organic photovoltaic cells, Journal of Saudi Chemical Society, 20, S415-S425. doi:10.1016/j.jscs.2013.01.003.

Cha, H., Wu J., Wadsworth, A., Nagitta, J., Limbu S., Pont S., Li, Z., Searle, J., Wyatt, M., Baran, D., Kim, J., McCulloch, J. & Durrant, J. (2017). An Efficient, "Burn in" Free Organic Solar Cell Employing a Nonfullerene Electron Acceptor, Advanced Materials, 29, 1701156. doi:10.1002/adma.201701156.

Chen, J., Gao, Y., Xu, Y., Xu, F., Zhang, Q. & Lu, X. (2019). Theoretical study of novel porphyrin D- π -A conjugated organic dye sensitizer in solar cells, Materials Chemistry and Physics, 225, 417-425. doi:10.1016/j.matchemphys.2018.12.105.

Cheng, P. & Zhan X. Chem. (2016). Stability of organic solar cells: challenges and strategies, Chemical Society Reviews, 45, 2544-2582. doi:10.1039/C5CS00593K.

El Alamy, A., Bourass, M., Amine, A., Hamidi, M. & Bouachrine, M. (2017). New organic dyes based on phenylenevinylene for solar cells: DFT and TD-DFT investigation, Karbala International Journal of Modern Science, 3, 75-82. doi:10.1016/j.kijoms.2017.03.002.

Fitri, A., Benjelloun, A., Benzakour, M., Mcharfi, M., Hamidi, M. & Bouachrine, M. (2014). Theoretical investigation of new thiazolothiazole-based D- π -A organic dyes for efficient dye-sensitized solar cell, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 124, 646-654. doi:10.1016/j.saa.2014.01.052.

Frisch, M., *et al.* (2004). Gaussian 03, Gaussian, Inc, Wallingford, CT.

Grid Modernization | NREL. (Accessed 24 October 2021). Reference Air Mass 1.5 Spectra. <https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/spectra-am1.5.html>.

Hayat, M., Mohammed, N. & Mohammed, B. (2018). New organic materials based on D- π -A structure for application in dye-sensitized solar cells, *Research on Chemical Intermediates*, 44, 6071–6085. doi:10.1007/s11164-018-3476-z.

Jean, J. (2020). Getting high with quantum dot solar cells, *Nature energy*, 5, 10-11. doi:10.1038/s41560-019-0534-8.

Kenjiro, F., Kilho, Y. & Takao, S. (2020). The Future of Flexible Organic Solar Cells, *Advanced Energy Materials*, 10, 2000765. doi:10.1002/aenm.202000765.

Kübra, S., Gülbil, K., Fatma, S. & Mustafa, G. (2021). Molecular engineering of thienothiophene or dithienopyrrole-based π -spacers for dye-sensitized solar cells (DSSCs) with D- π -A architecture: A DFT/TD-DFT study, *Computational and Theoretical Chemistry*, 1201, 113275. doi:10.1016/j.comptc.2021.113275.

Lee, C., Yang, W. & Parr, R. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Physical Review B*, 37, 785-789. doi:10.1103/PhysRevB.37.785.

Li, G. & Zheng, S. (2019). Exploring the effects of axial halogen substitutions of boron subphthalocyanines on the performance of BsubPC/C60 organic solar cells: a DFT/TDDFT-based computational study, *New Journal of Chemistry*, 43, 12719-12726. doi: 10.1039/C9NJ02180A.

Rachid, M., Thierry, N., Mouras, A., Lahcen, K. & Mohammed, B. (2020). Computational design of new organic (D- π -A) dyes based on benzothiadiazole for photovoltaic applications, especially dye-sensitized solar cells, *Research on Chemical Intermediates*, 46, 3247-3262. doi:10.1007/s11164-020-04150-7.

Saliba, M. & Etgar, L. (2020). Current Density Mismatch in Perovskite Solar Cells, *ACS Energy Lett*, 5, 2886-2888. doi:10.1021/acseenergylett.0c01642.

Scharber, M. & Sariciftci, N. (2013). Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells, *Progress in Polymer Science*, 38, 1929-1940. doi:10.1016/j.progpolymsci.2013.05.001.

Shahnaz, A., Bikash, C. & Dhruva, J. (2020). Rational Design of Bay-Annulated Indigo (BAI)-Based Oligomers for Bulk Heterojunction Organic Solar Cells: A Density Functional Theory (DFT) Study, *ACS Omega*, 5, 8321-8333. doi:10.1021/acsomega.0c00784.

Tai, C-K., Hsieh, C-A., Hsiao, K-L., Wang, B-C. & Wei Y. (2015). Novel dipolar 5,5,10,10-tetraphenyl-5, 10-dihydroindeno[2,1-a]-indene derivatives for SM-OPV: A combined theoretical and experimental study, *Organic Electronics*, 16, 54-70. doi:10.1016/j.orgel.2014.10.031.

Wang, D., Zhang, X., Ding, W., Zhao, X. & Geng Z. (2014). Density functional theory design and characterization of D-A type electron donors with narrow band gap for small-molecule organic solar cells, *Computational and Theoretical Chemistry*, 1029, 68-78. doi:10.1016/j.comptc.2013.12.011.

Xingzheng, L., Yanan, W., Xin, Z., Linqing, Q., Zhixiang, W. & Hiu, H. (2021). An A-D-A'-D-A type unfused nonfullerene acceptor for organic solar cells with approaching 14% efficiency, *Science China Chemistry*. 64, 228-231. doi:10.1007/s11426-020-9868-8.

Zhao, W., Li, S., Yao, H., Zhang, S., Zhang, Y., Yang, B. & Hou, J. (2017). Molecular Optimization Enables over 13% Efficiency in Organic Solar Cells, *Journal of the American Chemical Society*, 139, 7148-7151. doi:doi.org/10.1021/jacs.7b02677.